



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift DE 101 00 552 A 1

21 Aktenzeichen: 101 00 552.0  
22 Anmeldetag: 9. 1. 2001  
43 Offenlegungstag: 11. 7. 2002

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 D 313/04**  
C 07 C 29/80  
C 07 C 31/20  
C 07 B 63/00  
B 01 D 3/00

DE 101 00 552 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

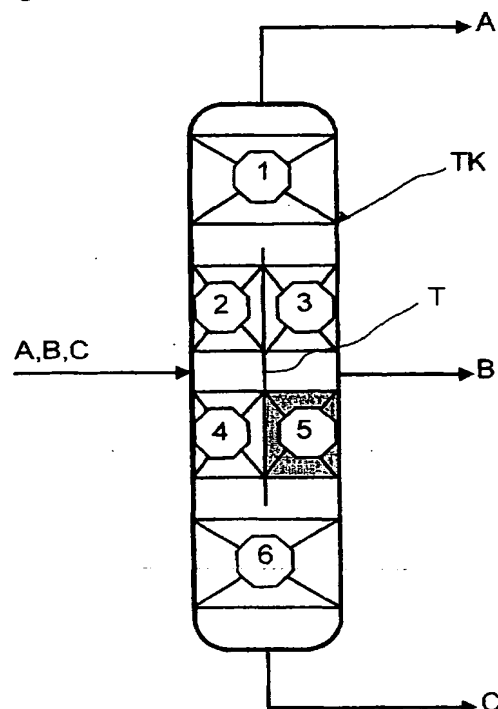
74 Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

72 Erfinder:  
Gall, Martin, 67112 Mutterstadt, DE; Kaibel, Gerd,  
Dr., 68623 Lampertheim, DE; Krug, Thomas, Lake  
Jackson, US; Rust, Harald, 67435 Neustadt, DE;  
Stein, Frank, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren und Vorrichtung zur destillativen Aufarbeitung von 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol und Caprolacton

57 Es wird ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung der im Verfahren gemäß DE-A 19607954 erhaltenen 1,6-Hexandiol (HDO), 1,5-Pentandiol (PDO) bzw. Caprolacton (CLO) enthaltenden Rohprodukte zur Gewinnung der entsprechenden Reinprodukte vorgeschlagen, wobei die destillative Aufarbeitung jeweils in einer Trennwandkolonne (TK), in der eine Trennwand (T) in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oberen gemeinsamen Kolonnenbereichs (1), eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (6), eines Zulaufteils (2, 4) mit Verstärkungsteil (2) und Abtriebsteil (4) sowie eines Entnahmeteils (3, 5) mit Abtriebsteil (3) und Verstärkungsteil (5) angeordnet ist, mit Zuführung des jeweiligen Rohprodukts HDO, PLO oder CLO im mittleren Bereich des Zulaufteils (2, 4), Abführung der Hochsiederfraktion (C) aus dem Kolonnensumpf, der Leichtsiederfraktion (A) über den Kolonnenkopf und der Mittelsiederfraktion (B) aus dem mittleren Bereich des Entnahmeteils (3, 5) oder in thermisch gekoppelten Kolonnen durchgeführt wird.



DE 101 00 552 A 1

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Aufarbeitung der im Verfahren gemäß DE-A 196 07 954 erhaltenen Rohprodukte 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol und Caprolacton, im folgenden abgekürzt als HDO, PDO bzw. CLO bezeichnet, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

**[0002]** HDO, PDO und CLO sind wichtige Monomerbausteine, insbesondere für die Polyester- und Polyurethanherstellung. Die genannten Substanzen können, mit für der für den aufgeführten Einsatzzweck erforderlichen hohen Reinheit, bevorzugt von mindestens 99%, insbesondere von 1,4-Cyclohexandiolen praktisch frei, nach dem in der nicht veröffentlichten DE-A 196 07 954, die hiermit vollumfänglich in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung einbezogen wird, beschriebenen Verfahren aus einem komplexen Carbonsäuregemisch erhalten werden, das als Nebenprodukt der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/Cyclohexanol anfällt. Hierbei ist bereits das Ausgangsgemisch, in der Regel als Dicarbonsäurelösung (DCL) bezeichnet, ein komplexes Gemisch aus einer Vielzahl von Substanzen. Daraus wird, nach dem in der genannten Anmeldung beschriebenen mehrstufigen Verfahren in Stufe 5 ein Hydrieratrag erhalten, aus dem in Stufe 6 destillativ ein überwiegend 1,6-Hexandiol neben 1,5-Pentandiol enthaltender Strom erhalten wird. Daraus wird in Stufe 7 durch destillative Auftrennung ein 1,5-Pentandiol enthaltender Kopfstrom, woraus destillativ 1,5-Pentandiol als Reinprodukt gewonnen wird, sowie ein 1,6-Hexandiol als Reinprodukt enthaltender Seitenstrom entnommen.

**[0003]** Durch Cyclisierung eines überwiegend 6-Hydroxycapronsäureester enthaltenden Stroms in Stufe 13 wird Caprolacton gewonnen, das in Stufe 14 destillativ aufgearbeitet wird. Aufgrund der komplexen Stoffgemische war es bereits überraschend, daß trotz der ungünstigen Siedepunktverhältnisse und zu befürchtenden Azeotropbildung die Zielprodukte HDO, PDO und CLO destillativ mit hoher Reinheit, insbesondere HDO mit einem sehr geringen verbleibenden 1,4-Cyclohexandiolgehalt erhalten werden konnten.

**[0004]** Zur destillativen Auftrennung von Mehrkomponentengemischen sind sogenannte Trennwandkolonnen bekannt, das heißt Destillationskolonnen mit senkrechten Trennwänden, die in Teilbereichen eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen verhindern. Die Trennwand, die vorzugsweise aus einem Blech bestehen kann, unterteilt die Kolonne in Längsrichtung in deren mittleren Bereich in einen Zulaufteil und einen Entnahmeteil.

**[0005]** Ein ähnliches Ergebnis kann mit sogenannten thermisch gekoppelten Kolonnen erreicht werden, das heißt Anordnungen von mindestens zwei Kolonnen, wobei jede der Kolonnen mit jeder anderen mindestens zwei Verknüpfungen an räumlich getrennten Stellen aufweist.

**[0006]** Aufgabe der Erfindung war es, ein verbessertes, insbesondere wirtschaftlicheres Verfahren zur Gewinnung der Reinprodukte HDO, PDO und CLO aus den im Verfahren gemäß der DE-A 196 07 954 anfallenden entsprechenden Rohprodukte zur Verfügung zu stellen.

**[0007]** Die Lösung geht aus von einem Verfahren zur destillativen Aufarbeitung der im Verfahren gemäß DE-A 196 07 954 erhaltenen 1,6-Hexandiol (HDO), 1,5-Pentandiol (PDO) bzw. Caprolacton (CLO) enthaltenden Rohprodukte zur Gewinnung der entsprechenden Reinprodukte.

**[0008]** Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die destillative Aufarbeitung jeweils in einer Trennwandkolonne (TK), in der eine Trennwand (T) in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oberen gemeinsamen Ko-

lonnenbereichs eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs, eines Zulaufteils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil sowie eines Entnahmeteils mit Abtriebsteil und Verstärkungsteil angeordnet ist, mit Zuführung des jeweiligen Rohprodukts HDO, PDO oder CLO im Bereich des Zulaufteils, Abführung der Hochsiederfraktion (C) aus dem Kolonnensumpf, der Leichtsiederfraktion (A) über den Kolonnenkopf und der Mittelsiederfraktion (B) aus dem Bereich des Entnahmeteils oder in thermisch gekoppelten Kolonnen durchgeführt wird.

**[0009]** Es wurde überraschend gefunden, daß die anspruchsvolle destillative Trennaufgabe zur Gewinnung der Reinprodukte HDO, PDO und CLO aus den entsprechenden, im Verfahren gemäß DE-A 196 07 954 anfallenden Rohprodukten auch in den bekanntermaßen schwieriger zu beherrschenden Trennwandkolonnen bzw. thermisch gekoppelten Kolonnen erfolgreich gelöst werden kann.

**[0010]** Die genannten Rohprodukte sind komplexe Gemische, die typischerweise Zusammensetzungen wie nachstehend aufgeführt aufweisen; hierbei werden, wie üblich, als Leichtsieder Substanzen bezeichnet, deren Siedepunkt unterhalb des jeweiligen Hauptprodukts und als Hochsieder Substanzen, deren Siedepunkt oberhalb des jeweiligen Hauptprodukts liegt:

**[0011]** Roh-HDO enthält neben dem Hauptprodukt HDO in der Regel ca. 15 bis 23 Gew.-% Leichtsieder, hiervon insbesondere PDO, 1,2-Cyclohexandiol, Hexanol, Butandiol und Caprolacton, daneben ca. 2 bis 4% Hochsieder, insbesondere Di-HDO-Ether und Hydroxycapronsäure-HDO-Ether.

**[0012]** Roh-PDO enthält neben dem Hauptprodukt PDO in der Regel ca. 15 bis 30 Gew.-% Leichtsieder (1,2-Cyclohexandiol, Hexanol, Butandiol), daneben ca. 20 bis 50 Gew.-% Hochsieder, insbesondere HDO.

**[0013]** Roh-CLO enthält neben dem Hauptprodukt CLO in der Regel 1,5 bis 3,0 Gew.-% Leichtsieder, vorzugsweise Methanol, Valerolacton, ungesättigtes Valerolacton, Ameisensäure-PDO-Ester sowie ca. 0,1 bis 1 Gew.-% Hochsieder, insbesondere dimeres CLO, Ameisensäure-Hydroxycapronsäure-Methylester und Hydroxycapronsäure-Methylester.

**[0014]** Unter dem Begriff Reinprodukt wird vorliegend, bezogen auf HDO, PDO bzw. CLO, jeweils ein Gemisch verstanden, das wie nachstehend definiert ist:

Rein-HDO enthält zumindest 98 Gew.-%, insbesondere zumindest 99 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 99,7 Gew.-% 1,6-Hexandiol, Rest Verunreinigungen, insbesondere Heptandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandiol und PDO.

**[0015]** Rein-PDO enthält mindestens 93 Gew.-%, insbesondere mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 97 Gew.-% 1,5-Pentandiol, Rest Verunreinigungen, hauptsächlich HDO, 1,4-Cyclohexandiol, CLO, 1,2-Cyclohexandiol sowie 1,4-Butandiol.

**[0016]** Rein-CLO enthält mindestens 99 Gew.-%, insbesondere mindestens 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 99,9 Gew.-% Caprolacton, Rest Verunreinigungen, hauptsächlich Hydroxycapronsäure-Methylester, Ameisensäure-Hydroxycapronsäure-Methylester, 1,2-Cyclohexandiol, Ameisensäure, PDO-Ester sowie Valerolacton.

**[0017]** Trennwandkolonnen weisen typischerweise eine in Kolonnenlängsrichtung ausgerichtete den Kolonneninnenraum in die folgenden Teilbereiche unterteilt: einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich Trennwand auf, die, einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich sowie einen Zulaufteil und einen Entnahmeteil, jeweils mit Verstärkungsteil und Abtriebsteil. Das aufzutrennende Gemisch wird im Bereich des Zulaufteils aufgegeben, eine Hochsiederfraktion

wird aus dem Kolonnensumpf, eine Leichtsiederfraktion über den Kolonnenkopf und eine Mittelsiederfraktion aus dem Bereich des Entnahmeteils entnommen.

**[0017]** Bei der Trennung von Mehrstoffgemischen in eine Leichtsieder-, eine Mittelsieder- und eine Hochsiederfraktion werden üblicherweise Spezifikationen über den maximal zulässigen Anteil an Leichtsiedern und Hochsiedern in der Mittelsiederfraktion vorgegeben. Hierbei werden für das Trennproblem kritische Komponenten, sogenannte Schlüsselkomponenten, spezifiziert. Dabei kann es sich um eine einzelne Schlüsselkomponente oder um die Summe von mehreren Schlüsselkomponenten handeln. Im vorliegenden Verfahren sind Schlüsselkomponenten die HDO-Reindestillation BDO (Leichtsieder) und Heptandiol (Hochsieder). Schlüsselkomponenten der PDO-Reindestillation sind 1,2-Cyclohexandiol (Leichtsieder) und HDO (Hochsieder). Schlüsselkomponenten der CLO-Reindestillation sind Valerolacton (Leichtsieder) und Hydroxycapronsäure-Methylster (Hochsieder).

**[0018]** In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird die Einhaltung der Spezifikation bezüglich der Schlüsselkomponenten gewährleistet, indem das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand sowie die Heizleistung der Verdampfer in bestimmter Weise geregelt werden. Dabei wird das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand in der Weise eingestellt, daß der Anteil an hochsiedenden Schlüsselkomponenten im Flüssigkeitsrücklauf über den Abtriebsteil des Entnahmeteils 10 bis 80%, bevorzugt 30 bis 50% des in der Mittelsiederfraktion zugelassenen Grenzwerts beträgt, und daß die Heizleistung im Sumpfverdampfer der Trennwandkolonne in der Weise eingestellt wird, daß die Konzentration der leichtsiedenden Schlüsselkomponenten in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80, bevorzugt 30 bis 50% des im Mittelsiederstrom zugelassenen Grenzwerts beträgt. Entsprechend wird bei dieser Regelung die Flüssigkeitsaufteilung am oberen Ende der Trennwand dahingehend eingestellt, daß bei höheren Gehalten an hochsiedenden Schlüsselkomponenten mehr und bei geringeren Gehalten derselben weniger Flüssigkeit auf den Zulaufteil geleitet wird. Analog wird die Regelung der Heizleistung dahingehend vorgenommen, daß bei höherem Gehalt an leichtsiedenden Schlüsselkomponenten die Heizleistung erhöht und bei niedrigerem Gehalt derselben die Heizleistung verringert wird.

**[0019]** Es wurde gefunden, daß eine weitere Verbesserung des Verfahrens erreicht werden kann, indem durch entsprechende Regelvorschriften eine weitgehend gleichmäßige Beaufschlagung mit Flüssigkeit gesichert wird. Störungen der Zulaufmenge oder der Zulaufkonzentration werden kompensiert. Hierzu wird erfindungsgemäß sichergestellt, daß der Mengenstrom der Flüssigkeit, die den unteren Teil des Zulaufteils beaufschlagt, nicht unter 30% seines Normalwerts sinkt.

**[0020]** Bevorzugt wird auch die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil des Entnahmeteils der Trennwandkolonne ablaufende Flüssigkeit auf die abgezogene Mittelsiederfraktion und den Verstärkungsteil des Entnahmeteils der Trennwandkolonne in der Weise geregelt, daß die auf den Verstärkungsteil aufzugebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30% ihres Normalwerts sinkt.

**[0021]** Bevorzugt werden die HDO-Reinkolonnen und die PDO-Reinkolonnen so verschaltet, daß die im Kopfstrom der HDO-Kolonne verbleibenden HDO-Anteile über den Sumpf der PDO-Reinkolonne gewonnen und in die HDO-Reinkolonne zurückgeführt werden.

**[0022]** Die Mittelsiederfraktion wird bevorzugt in flüssiger Form entnommen; diese Verfahrensvariante ist ther-

misch vorteilhaft und apparativ einfacher zu realisieren.

**[0023]** In einer bevorzugten Verfahrensvariante kann der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand so eingestellt werden, daß das Mengenverhältnis des Brüdenstroms im Zulaufteil zum Brüdenstrom im Entnahmeteil 0,8 bis 1,2, bevorzugt 0,9 bis 1,1 beträgt, vorzugsweise durch die Wahl und/oder Dimensionierung trennwirksamer Eibauten und/oder den Einbau druckverlusterzeugender Einrichtungen.

**[0024]** In einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante kann der Rücklauf aus dem oberen gemeinsamen Kolonnensteil so geregelt werden, daß das Verhältnis des Rücklaufstroms im Zulaufteil zum Rücklauf im Entnahmeteil 0,1 bis 1, bevorzugt 0,5 bis 0,8 beträgt.

**[0025]** Weiter bevorzugt kann die Entnahme des Kopfstroms temperaturgeregelt erfolgen, wobei die Meßstelle für die Regeltemperatur im oberen gemeinsamen Teilbereich der Kolonne, an einer Stelle angeordnet ist, die um 3 bis 8, bevorzugt um 4 bis 6 theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Kolonnenendes angeordnet ist.

**[0026]** Entsprechend einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante kann die Entnahme des Hochsiederstroms temperaturgeregelt erfolgen, wobei die Meßstelle für die Regeltemperatur im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich um 3 bis 8, bevorzugt um 4 bis 6 theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet ist.

**[0027]** Gemäß einer weiteren Verfahrensvariante erfolgt die Entnahme des Mittelsiederstroms standgeregelt, wobei als Regelgröße der Flüssigkeitsstand im Verdampfer oder im Sumpf der Kolonne verwendet wird.

**[0028]** Gegenstand der Erfindung ist auch eine Trennwandkolonne zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Besonders geeignet sind hierzu Trennwandkolonnen mit 30 bis 100, bevorzugt mit 50 bis 90 theoretischen Trennstufen.

**[0029]** Die Aufteilung der Trennstufenzahl auf die einzelnen Teilbereiche der Trennwandkolonne erfolgt dabei bevorzugt in der Weise, daß jeder der 6 Kolonnenbereiche der Trennwandkolonne jeweils 5 bis 50%, bevorzugt 15 bis 30% der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweist.

**[0030]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der Trennwandkolonne können die Zulaufstelle des aufzutrennenden Stroms und die Entnahmestelle des Mittelsiederstroms auf unterschiedliche Höhe in der Kolonne angeordnet sein, vorzugsweise um 1 bis 20, insbesondere um 10 bis 15 theoretische Trennstufen beabstandet.

**[0031]** Bezüglich der einsetzbaren trennwirksamen Eibauten in der Trennwandkolonne gibt es grundsätzlich keine Einschränkungen: hierzu sind sowohl Füllkörper als auch geordnete Packungen oder Böden geeignet. Aus Kostengründen werden bei Kolonnen mit einem Durchmesser über 1,2 m in der Regel Böden, bevorzugt Ventil- oder Siebböden eingesetzt.

**[0032]** Bei den Packungskolonnen sind geordnete Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, bevorzugt von etwa 250 bis 300 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> besonders geeignet.

**[0033]** In einer bevorzugten Verfahrensvariante ist die Flüssigkeitsverteilung in den einzelnen Teilbereichen der Trennwandkolonne jeweils getrennt einstellbar. Dadurch kann der Gesamtenergiebedarf, der zur Auftrennung des Gemisches benötigt wird, minimiert werden.

**[0034]** Besonders vorteilhaft kann in den Teilbereichen des Zulaufteils der Trennwandkolonne die Flüssigkeit verstärkt im Wandbereich und in Teilbereichen der Trennwandkolonne reduziert im Wandbereich aufgegeben werden. Hierdurch wurden unerwünschte Schleichströme vermieden und die erzielbaren Produkt-Endreinheiten gesteigert.

[0035] Die Trennwandkolonne kann in einem oder mehreren Teilbereichen mit geordneten Packungen oder Füllkörpern bestückt sein.

[0036] Es ist möglich, die Trennwand in Form von lose gesteckten Teilsegmenten auszugestalten. Dies führt zur weiteren Kostensenkung bei der Herstellung und Montage der Trennwandkolonne.

[0037] Besonders vorteilhaft kann die lose Trennwand interne Mannlöcher oder herausnehmbare Segmente aufweisen, die es erlauben, innerhalb der Trennwandkolonne von einer Seite der Trennwand auf die andere Seite zu gelangen.

[0038] Bei besonders hohen Anforderungen an die Produktreinheit ist es günstig, insbesondere für den Fall, daß Packungen als trennwirksame Einbauten eingesetzt werden, die Trennwand mit einer thermischen Isolierung auszustatten. Eine derartige Ausgestaltung der Trennwand ist beispielsweise in EP-A-0 640 367 beschrieben. Besonders günstig ist eine doppelwandige Ausführung mit dazwischenliegendem engem Gasraum.

[0039] Erfindungsgemäß ist es auch möglich, anstelle der Trennwandkolonne thermisch gekoppelte Kolonnen einzusetzen. Anordnungen mit thermisch gekoppelten Kolonnen sind hinsichtlich des Energiebedarfs mit einer Trennwandkolonne gleichwertig. Diese Erfindungsvariante bietet sich insbesondere bei Verfügbarkeit von bestehenden Kolonnen an. Die geeignetsten Formen der Zusammenschaltung können je nach Trennstufenzahl der vorhandenen Kolonnen ausgewählt werden.

[0040] Die thermisch gekoppelten Kolonnen können somit jeweils mit einem eigenen Verdampfer und/oder Kondensator ausgestattet sein.

[0041] In einer bevorzugten Verfahrensvariante werden in den Verbindungsströmen zwischen den beiden thermisch gekoppelten Kolonnen nur Flüssigkeiten gefördert. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die thermisch gekoppelten Kolonnen mit unterschiedlichen Drücken betrieben werden.

[0042] In einer bevorzugten Verschaltung der thermisch gekoppelten Kolonne werden die Leichtsiederfraktion und die Hochsiederfraktion aus unterschiedlichen Kolonnen entnommen, wobei der Betriebsdruck der Kolonne, aus der die Hochsiederfraktion entnommen wird, tiefer eingestellt wird als der Betriebsdruck der Kolonne, aus der die Leichtsiederfraktion entnommen wird, bevorzugt um 0,1 bis 2 bar, insbesondere um 0,5 bis 1 bar.

[0043] Gemäß einer besonderen Verschaltungsform ist es möglich, den Sumpfstrom der ersten Kolonne in einem Verdampfer teilweise oder vollständig zu verdampfen und anschließend der zweiten Kolonne zweiphasig oder in Form eines gasförmigen und eines flüssigen Stromes zuzuführen.

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bevorzugt sowohl bei der Verwendung einer Trennwandkolonne als auch von thermisch gekoppelten Kolonnen in der Weise geführt werden, daß der Zulaufstrom teilweise oder vollständig vorverdampft wird und der Kolonne zweiphasig oder in Form eines gasförmigen und eines flüssigen Stromes zugeführt wird.

[0045] Diese Vorverdampfung bietet sich insbesondere dann an, wenn der Sumpfstrom der ersten Kolonne größere Mengen an Mittelsiedern enthält. In diesem Fall kann die Vorverdampfung auf einem niedrigeren Temperaturniveau erfolgen und der Verdampfer der zweiten Kolonne entlastet werden. Weiterhin wird durch diese Maßnahme der Abtriebsteil der zweiten Kolonne wesentlich entlastet. Der vorverdampfte Strom kann dabei der zweiten Kolonne zweiphasig oder in Form von zwei separaten Strömen zugeführt werden.

[0046] Die Trennwandkolonne zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist am oberen und am unteren

Ende der Trennwand Probenahmemöglichkeiten auf, über die aus der Kolonne kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen flüssige und/oder gasförmige Proben entnommen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, bevorzugt gaschromatographisch, untersucht werden.

[0047] In der Ausführungsvariante mit thermisch gekoppelten Kolonnen sind die Probenahmemöglichkeiten analog, in den Verbindungsleitungen zwischen den Teilbereichen der Trennwandkolonne entsprechenden Bereichen der thermisch gekoppelten Kolonnen angeordnet.

[0048] Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0049] Es zeigt:

[0050] Fig. 1 die schematische Darstellung einer Trennwandkolonne zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0051] Fig. 1 zeigt schematisch eine Trennwandkolonne (TK) mit darin vertikal angeordneter Trennwand (T), die die Kolonne in einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich 1, einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich 6, einen Zulaufteil 2, 4 mit Verstärkungsteil 2 und Abtriebsteil 4 sowie einen Entnahmeteil 3, 5 mit Abtriebsteil 3 und Verstärkungsteil 5 aufteilt. Die Zuführung des aufzutrennenden Gemisches (A, B, C) erfolgt im mittleren Bereich des Zulaufteils 2, 4. Am Kolonnenkopf wird die Leichtsiederfraktion (A), aus dem Kolonnensumpf die Hochsiederfraktion (C) und aus dem mittleren Bereich des Entnahmeteils 3, 5 die Mittelsiederfraktion (B) abgezogen.

[0052] In einer erfindungsgemäßen Trennwandkolonne, die mit Drahtgewebefüllkörpern bestückt war, 85 theoretische Trennstufen aufwies, hiervon 18 Trennstufen im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich 6, 47 Trennstufen im Bereich der Trennwand sowie mit 20 Trennstufen im oberen gemeinsamen Kolonnenbereich 1. Der Trennwandkolonne wurde ein Roh-HDO-Strom zugeführt, der neben HDO als Hauptkomponente ca. 20 Gew.-% Leichtsieder, hiervon überwiegend PDO (ca. 10 Gew.-%), 1,2-Cyclohexandiol (ca. 4 Gew.-%) und Hexanol (ca. 0,2 Gew.-%), ca. 2,5 Gew.-% Hochsieder, hiervon als Hauptkomponente Di-HDO-Eter, in einem Anteil von 2 Gew.-% zugeführt. Sowohl in der Leichtsieder wie auch in der Hochsiederfraktion waren darüber hinaus eine Vielzahl weiterer Komponenten in jeweils geringer Konzentration enthalten.

#### Beispiel 1

[0053] Die Trennwandkolonne wurde mit einem Kopfdruck von 150 mbar und einem Rückflußverhältnis von 20 betrieben. Die Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand wurde zu gleichen Teilen auf den Zulaufteil und auf den Entnahmeteil der Trennwandkolonne aufgeteilt. Der Roh-HDO-Strom wurde auf der 52. theoretischen Trennstufe aufgegeben, das Produkt Rein-HDO wurde von der 28. theoretischen Trennstufe abgezogen. Es wurde ein spezifikationsgerechtes Produkt erhalten, d. h. ein Rein-HDO mit einem Gewichtsanteil an HDO von 99 Gew.-%.

#### Beispiel 2

[0054] Für die destillative Gewinnung von Rein-PDO aus Roh-PDO wurde die selbe Apparatur wie zu HDO (Beispiel 1) eingesetzt. Die Trennwandkolonne wurde jedoch mit einem Kopfdruck von 100 mbar und einem Rücklaufverhältnis von 40 betrieben. Die Flüssigkeit am Kopf der Trennwand wurde zu ca. 44% auf den Zulaufteil und zu den verbliebenen 56% auf den Entnahmeteil aufgeteilt. Der Zulaufstrom, das Roh-PDO enthielt neben PDO als Hauptkompo-

nente 25 Gew.-% Leichtsieder, hiervon ca. 13 Gew.-% 1,2-Cyclohexandiol, ca. 1,5 Gew.-% Butandiol sowie ca. 2,6 Gew.-% Valerolacton und ca. 45 Gew.-% Hochsieder, hiervon als Hauptkomponente ca. 43 Gew.-% HDO.

[0055] Das Roh-PDO wurde auf die Trennwandkolonne auf der 48. theoretischen Trennstufe aufgegeben, das Produkt Rein-PDO wurde von der 40. theoretischen Trennstufe abgezogen. Es wurde ein spezifikationsgerechtes Rein-PDO erhalten, d. h. ein Produkt mit einem Anteil an PDO von mindestens 97 Gew.-%.

### Beispiel 3

[0056] In der selben Kolonne wie zu Beispiel 1 beschrieben, wurde ein Roh-CLO aufgegeben, das neben CLO als Hauptkomponente ca. 2,5 Gew.-% Leichtsieder, hiervon überwiegend Methanol (0,9 Gew.-%) und Valerolacton (0,4 Gew.-%) sowie ca. 0,5 Gew.-% Hochsieder, hiervon überwiegend primäres Caprolacton (ca. 0,05 Gew.-%), Ameisensäure-Hydroxycapronsäure-Methylester (ca. 0,02 Gew.-%) sowie Hydroxycapronsäure-Methylester (ca. 0,02 Gew.-%), enthielt. In der Leichtsieder wie auch in der Hochsiederfraktion waren darüber hinaus eine Vielzahl von Komponenten in jeweils geringerer Konzentration enthalten.

[0057] Die Trennwandkolonne wurde mit einem Kopfdruck von 50 mbar und einem Rückflußverhältnis von 38 betrieben. Die Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand wurde zu ca. 33% auf den Zulaufteil und zu ca. 66% auf den Entnahmeteil aufgeteilt. Das Roh-PDO wurde auf der 32. theoretischen Trennstufe aufgegeben, das Produkt Rein-CLO wurde von der 32. theoretischen Trennstufe entnommen. Es wurde ein spezifikationsgerechtes Rein-CLO erhalten, d. h. ein Produkt, das mindestens 99 Gew.-% CLO enthält.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur destillativen Aufarbeitung der im Verfahren gemäß DE-A 196 07 954 erhaltenen 1,6-Hexandiol (HDO), 1,5-Pentandiol (PDO) bzw. Caprolacton (CLO) enthaltenden Rohprodukte zur Gewinnung der entsprechenden Reinprodukte, **dadurch gekennzeichnet**, daß die destillative Aufarbeitung jeweils in einer Trennwandkolonne (TK), in der eine Trennwand (T) in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines oberen gemeinsamen Kolonnenbereichs (1), eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (6), eines Zulaufteils (2, 4) mit Verstärkungsteil (2) und Abtriebsteil (4) sowie eines Entnahmeteils (3, 5) mit Abtriebsteil (3) und Verstärkungsteil (5) angeordnet ist, mit Zuführung des jeweiligen Rohprodukts HDO, PLO bzw. CLO im mittleren Bereich des Zulaufteils (2, 4), Abführung einer Hochsiederfraktion (C) aus dem Kolonnensumpf, einer Leichtsiederfraktion (A) über den Kolonnenkopf und einer Mittelsiederfraktion (B) aus dem mittleren Bereich des Entnahmeteils (3, 5) oder in thermisch gekoppelten Kolonnen durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufteilungsverhältnis des Flüssigkeitsrücklaufs am oberen Ende der Trennwand (T) in der Weise eingestellt wird, daß der Anteil an hochsiedenden Schlüsselkomponenten im Flüssigkeitsrücklauf über den Abtriebsteil (3) des Entnahmeteils (3, 5) am oberen Ende der Trennwand (T) 10 bis 80%, bevorzugt 30 bis 50% des in der Mittelsiederfraktion (B) zugelassenen Grenzwerts beträgt, und daß die Heizleistung im Sumpfverdampfer der Trennwandkolonne (TK) in der

Weise eingestellt wird, daß die Konzentration der leichtsiedenden Schlüsselkomponenten in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand (T) 10 bis 80%, bevorzugt 30 bis 50% des im Mittelsiederstrom (B) zugelassenen Grenzwerts beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die HDO-Reinkolonne und die PDO-Reinkolonne so verschaltet werden, daß die im Kopfstrom der HDO-Kolonne verbleibenden HDO-Anteile über den Sumpf der PDO-Reinkolonne gewonnen und in die HDO-Reinkolonne zurückgeführt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Mengenstrom der Flüssigkeit, die im mittleren Bereich des Zulaufteils (2, 4) aufgegeben wird, in der Weise geregelt wird, daß er nicht unter 30% seines Normalwerts sinkt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil (3) des Entnahmeteils (3, 5) der Trennwandkolonne (TK) ablaufenden Flüssigkeit auf die abgezogene Mittelsiederfraktion (B) und den Verstärkungsteil (5) des Entnahmeteils (3, 5) der Trennwandkolonne (TK) durch eine Regelung in der Weise eingestellt wird, daß die auf den Verstärkungsteil (5) aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30% ihres Normalwertes sinkt.

6. Verfahren nach Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittelsiederfraktion (B) in flüssiger Form entnommen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand (T) in der Weise eingestellt wird, daß das Verhältnis des Brüdenstroms im Zulaufteil (2, 4) zum Brüdenstrom im Entnahmeteil (3, 5) 0,8 bis 1,2, bevorzugt 0,9 bis 1,1, beträgt, vorzugsweise durch die Wahl und/oder Dimensionierung trennwirksamer Einbauten und/oder den Einbau druckverlust erzeugender Einrichtungen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rücklauf aus dem oberen gemeinsamen Kolonnenteil (1) in der Weise geregelt wird, daß das Verhältnis des Rücklaufstroms im Zulaufteil (2, 4) zum Rücklauf im Entnahmeteil (3, 5) 0,1 bis 1,0, bevorzugt 0,5 bis 0,8, beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Entnahme des Leichtsiederstroms (A) temperaturgeregelt erfolgt, wobei die Meßstelle für die Regeltemperatur im oberen gemeinsamen Teilbereich (1) der Kolonne, an einer Stelle angeordnet ist, die um 3 bis 8, bevorzugt 4 bis 6 theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Kolonnenendes angeordnet ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Entnahme des Hochsiederstroms (C) temperaturgeregelt erfolgt, wobei die Meßstelle für die Regeltemperatur im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (6), um 3 bis 8, bevorzugt um 4 bis 6 theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Entnahme des Mittelsiederstroms (B) standgeregelt erfolgt und als Regelgröße der Flüssigkeitsstand im Verdampfer oder im Sumpf der Kolonne verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeitsverteilung in den einzelnen Teilbereichen 1 bis 6 der Trennwandkolonne (TK) jeweils getrennt einstellbar ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in den Teilbereichen 2 und 4 der Trennwandkolonne (TK) verstärkt im Wandbereich und in den Teilbereichen 3 und 4 der Trennwandkolonne (TK) reduziert im Wandbereich aufgegeben wird. 5

14. Trennwandkolonne (TK) zur Durchführung des Verfahrens nach einem Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch 30 bis 100, bevorzugt 50 bis 90 theoretische Trennstufen. 10

15. Trennwandkolonne (TK) nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Kolonnenbereiche 1 bis 6 jeweils 5 bis 50%, bevorzugt 15 bis 30% der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne (TK) aufweisen. 15

16. Trennwandkolonne (TK) nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Zulaufstelle des Stroms (A, B, C) und die Entnahmestelle des Mittelsiederstroms (B) auf unterschiedlicher Höhe in der Kolonne angeordnet sind, vorzugsweise um 1 bis 20, insbesondere um 10 bis 15 theoretische Trennstufen beabstandet. 20

17. Trennwandkolonne (TK) nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß einer oder mehrere der Teilbereiche 2, 3, 4 und 5 der Trennwandkolonne (TK) mit geordneten Packungen oder Füllkörpern bestückt ist (sind) und/oder, daß die Trennwand (T) in den an einen oder mehreren der Teilbereiche 2, 3, 4 und 5 angrenzenden Bereichen wärmeisolierend ausgeführt ist. 25 30

18. Trennwandkolonne (TK) nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwand (T) in Form von lose gesteckten Teilsegmenten ausgestaltet ist. 35

19. Trennwandkolonne (TK) nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die lose Trennwand (T) interne Mannlöcher oder herausnehmbare Segmente aufweist, die es erlauben, innerhalb der Trennwandkolonne (TK) von einer Seite der Trennwand (T) auf die andere Seite zu gelangen. 40 45

20. Verfahren nach Anspruch 1 unter Verwendung von thermisch gekoppelten Kolonnen, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden thermisch gekoppelten Kolonnen bei verschiedenen Drücken betrieben werden und/oder daß in den Verbindungsströmen zwischen den beiden thermisch gekoppelten Kolonnen nur Flüssigkeiten gefördert werden. 50

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Leichtsiederfraktion (A) und die Schwertsiederfraktion (C) aus unterschiedlichen Kolonnen entnommen werden, und der Betriebsdruck der Kolonne, aus der die Hochsiederfraktion (C) entnommen wird, bevorzugt um 0,1 bis 2 bar, insbesondere um 0,5 bis 1 bar tiefer eingestellt wird als der Betriebsdruck der Kolonne, aus der die Leichtsiederfraktion (A) entnommen wird. 55

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 18 oder 19 unter Verwendung von thermisch gekoppelten Kolonnen, dadurch gekennzeichnet, daß der Sumpfstrom der ersten Kolonne in einem Verdampfer teilweise oder vollständig verdampft wird und anschließend der zweiten Kolonne zweiphasig oder in Form eines gasförmigen und eines flüssigen Stromes zugeführt wird. 60

23. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 oder 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß thermisch gekoppelte Kolonnen mit jeweils eigenem Verdampfer und/oder Kondensator eingesetzt werden. 65

24. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13 oder nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß am oberen und am unteren Ende der Trennwand (TK) Probenahmemöglichkeiten eingerichtet sind, über die aus der Kolonne kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen flüssige und/oder gasförmige Proben entnommen werden und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, bevorzugt gaschromatographisch, untersucht werden.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

